



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

멀티스케일의 탄소나노튜브/탄소나노섬유
매트의 제조 및 흡수 용량 특성 연구

Fabrication of Multi-scale Carbon nanotube/Carbon
nanofiber Mat and their characterization of absorption
capacity

2012년 8월

서울대학교 대학원
재료공학부
박 규 민

멀티스케일의 탄소나노튜브/탄소나노섬유 매트의 제조 및 흡수 용량 특성 연구

Fabrication of Multi-scale Carbon nanotube/Carbon
nanofiber Mat and their characterization of absorption
capacity

지도 교수 유 응 열

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2012 년 4 월

서울대학교 대학원
재료공학부
박 규 민

박규민의 공학석사 학위논문을 인준함
2012 년 6 월

위 원 장	<u>안 철 희</u>	(인)
부위원장	<u>김 미 영</u>	(인)
위 원	<u>유 응 열</u>	(인)

국문초록

본 논문은 촉매를 첨가하여 탄소 나노섬유(Carbon nanofiber) 위에 탄소 나노튜브(Carbon nanotube)가 성장한 나노 단위로만 구성된 재료를 제조하기 위해 최적의 전기방사 공정을 이용하여 제조된 탄소 나노섬유와 탄소 나노 섬유의 구조, 촉매량에 따른 특성변화, 소수성과 친유성에 의한 기름 흡수용량과 전지 평가에 대한 논문으로 다음과 같은 연구 내용을 포함한다.

전기방사 공정과 열처리 및 열 화학기상증착법(Thermal CVD)을 이용하여 탄소 나노섬유와 그 위에 성장한 탄소 나노튜브를 제조하기 위한 공정 조건과 촉매량에 따른 탄소 나노튜브 성장 변화에 대하여 연구하였다. 실험에 이용된 촉매 Iron(iii) acetylacetonate ($\text{Fe}(\text{Acc})_3$)는 촉매입자의 영향으로 이를 첨가하지 않은 탄소 나노섬유보다 결정성이 더 발달되었고, 탄소 나노튜브를 성장시킬 때도 튜브가 균일하게 성장하는 데에 유리한 촉매 재료임을 입증하였다. 그리고 상기 제조된 재료를 이용하여 높아진 거칠기로 소수성을 가지는 재료에 대한 특성을 제시하였다. 촉매량이 증가함에 따라 탄소 나노섬유의 결정성도 증가하게 되고, 탄소 나노튜브의 길이와 직경이 증가하였으며, 이에 따라 소수성의 정도가 증가하여 이 후 초소수성을 가지게 된다. 또한 소수성을 지니는 물질은 일반적으로 친유성을 동시에 가지고 있어 이 특성을 이용하여 기름 흡수용량 평가를 통하여 나노섬유-나노섬유, 나노섬유-나노튜브 그리고 나노튜브-나노튜브 사이에 생긴 기공에 의해 기름이 저장되어 마이크로 섬유보다 흡수용량이 증가하는 매트를 제조할 수 있음을 입증하였다. 상기 제조된 재료는 나노

스케일의 기관에 더 작은 나노 단위의 물질이 성장한 것이기 때문에 기존 보고된 마이크로 스케일에 나노 단위가 성장된 것에 대한 소형화와 탄소 나노섬유 물성에 대한 보완 수정을 할 것이라고 기대한다.

주요어: 전기방사, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 계층 구조, 초소수성, 친유성, Fe 촉매, 기름흡수용량

학번: 2010-23186

목차

초록	i
그림 목록	v
표 목록	vii
1. 서론	1
2. 실험	4
2.1 재료	4
2.2 탄소 나노 섬유 제조	4
2.2.1 용액 제조	4
2.2.2 전기 방사 및 시편 제조	5
2.2.3 안정화와 탄화 과정	7
2.3 탄소 나노 섬유 위 탄소 나노 튜브의 성장	9
2.4 특성평가	11
2.4.1 전자 현미경 관찰 (SEM, TEM)	11
2.4.2 XRD와 RAMAN 분석	11
2.4.3 접촉각 (contact angle) 측정	12
2.4.4 유기 용매의 흡수 용량 평가	15
3. 실험 결과 및 고찰	16
3.1 탄소 나노 섬유의 관찰	16
3.1.1 탄소화된 섬유의 morphology 관찰	16
3.1.2 탄소화된 섬유 표면의 Fe 입자 평가	20

3.1.3 CVD 후 탄소 섬유의 morphology 관찰	23
3.1.4 촉매 첨가량에 따른 morphology 변화	23
3.1.5 성장된 CNT의 TEM 관찰.....	26
3.1.6 RAMAN 분석	27
3.2 시편의 접촉각 측정	29
3.2.1 촉매 첨가량에 따른 접촉각 변화	29
3.3 CNF 메트의 흡수 용량 평가	32
4. 결론	35
참고 문헌	37
Abstract	41

그림 목록

Figure 1. Schematic diagram of electrospinning device.....	6
Figure 2. Schematic structure of PAN stabilization process	8
Figure 3. Schematic of CNTs growth during CVD process	9
Figure 4. Schematic diagram of thermal treatment	10
Figure 5. Schematic CVD processing diagram	10
Figure 6. (a) Cassie's model, (b) unit cell and (c) image processing of CNF.	14
Figure 7. Diagram of CNF and Fe–CNF diameter change due to Fe(Acc) ₃ concentration	17
Figure 8. TEM image of catalytic graphitization (a) PAN–CAF, (b) Fe particle part, (c) non particle part	19
Figure 9. SEM image of (a) as–electrospun Fe 1wt%–PAN, (b) heat treatment Fe–CNF 1wt%.....	21
Figure 10.XRD patterns of PAN / Fe–CNF : (a) PAN solid– CNF(Fe 0wt%), (b) heat treatment Fe–CNF (Fe 1wt%) ..	22
Figure 11. SEM image of CNF growth on CNF (Fe 1wt%)	23
Figure 12. SEM image of CNT growth on CNF : (a) Fe 0.5wt%, (b) Fe 1wt%, (c) Fe 3wt%, (d) Fe5wt%.....	25

Figure 13. Comparison of CNT (a)diameter and (b) length.....	25
Figure 14. TEM image of carbon nanotube.....	26
Figure 15. Raman spectrum of Fe–CNF : (a) Before CVD process, (b) after CVD process.....	28
Figure 16. Image of Contact angle : (a) PAN solid–CNF, (b) Fe 0.5wt%–CNF, (c) Fe 1wt%–CNF, (d) Fe 3wt%–CNF, (e) Fe 5wt%–CNF	30
Figure 17. Relationship between the Fe(Acc)3 concentration and Water contact angle of CNF mat.....	31
Figure 18. Schematic diagram of CNT growth on CNF : (a) surface area of Fe–CNF, (b) cross section of Fe CNF	33
Figure 19. Maximum oil absorption capacities of CNT growth on CNF with different Fe(Acc)3 concentration for D.I water and mineral oil.....	34

표 목 록

Table 1. Condition of electrospinning.....	6
Table 3. Solution manufacturing effect of Fe–CNF.....	17
Table 4. The microstructure of PAN–CNF and PAN/Fe–CNF according to different part.....	18
Table 5.Characteristics values from Raman spectroscopy	28
Table 6. Cassie value(f) deviations due to Fe concentration...	31

1. 서론

탄소 기반 구조 재료들은 우수한 재료 특성과 단위 부피 당 경량에 따라 각광받고 있다. 다양한 탄소 기반 재료 중에서 S. Ijima에 의해 발견된 탄소 나노 튜브는 (Carbon nano tubes (CNTs))은 graphite 층상 구조와 나노 단위의 작은 크기로부터 뛰어난 재료 특성을 나타내고 있다^{1, 2}. 하지만 탄소 나노 튜브의 분산 및 정렬 문제는 아직까지도 해결방안을 모색하는 연구들이 진행 중이다. 많은 그룹은 각종 복합재료들의 특성들을 이용하여 이러한 문제를 개선하고자 했다(예 : 고분자 / 탄소 나노 튜브, 세라믹 / 탄소 나노 튜브, 금속 / 탄소 나노 튜브 와 탄소 / 탄소 나노 튜브 복합 등). 그리고 고분자 나노 복합체를 만들기 위하여 많은 나노 재료들에 대한 연구가 진행되고 있으며, 특히 천이 금속이나 희토류 금속을 나노 재료로 사용하여 나노 복합체의 특성을 강화하려는 연구도 활발히 진행 중이다. 예를 들면 , Fe_2O_3 ³, CoFeO_4 ⁴, Al_2O_3 ^{5, 6}, ZnO ^{7, 8}, ZnCl_2 ⁹, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ¹⁰ 등이 재료들로 사용되고 연구가 진행되고 있다. 이 때문에 언급한 탄소의 강점과 나노 재료의 결합으로 인해 탄소 / CNT 복합재료는 좋은 성능을 가질 것으로 예상할 수 있으며, 그 대표적인 이유는 재료의 매트릭스인 탄소가 turbostratic 구조로 구성되어 있고 탄소 나노 튜브는 graphite 층상 구조로 구성되어 있기 때문에 탄소 나노 튜브의 양이 많아지면 재료의 특성에 도움이 될 것이라고 예상된다¹¹.

고체 표면의 젖음성은 일반 생활과 산업 분야의 기능적으로 다양한 곳에 적용할 수 있어 물질의 가장 중요한 특징 중 하나이다¹². 일반적으로 고체 표면의 소수성은 표면 자유 에너지 및 표면 기하

학적 구조에 의해 제어된다. 연꽃 잎과 같은 자연에서 영감을 받아 그와 비슷한 표면을 제조하기 위해 다양한 합성 방법으로 소수성 및 친수성과 기능성 표면을 만들기 위한 연구가 진행 중이다^{13, 14}. 또한, 소수성을 지니고 있는 재료는 일반적으로 친유성을 가지고 있다¹⁵. 이는 현재 여러 곳에서 기름 유출에 의한 환경 오염이 지속되고 있는 가운데 기름 유출 재해를 막기 위해 높은 기름 흡수 용량, 낮은 물 흡수 능력, 그리고 저렴하면서 재사용이 가능한 재료들에 대한 연구도 활발히 이뤄지고 있다¹⁵⁻²⁰.

본 연구에서 사용되고 있는 전기 방사 공정은 여러 가지 고분자를 이용하여 마이크로-나노 단위의 섬유를 제조할 수 있으며, 비용이 적게 든다는 장점을 가지고 있다²¹⁻²⁴. 전기 방사의 원리는 고분자 용액이나 용융체에 고전압을 가했을 때 전기적 힘이 작용하여 유체 내 반발력으로 인한 장력이 발생하여 크게는 마이크로에서 작게는 나노 단위의 섬유가 제조된다²⁵. 전기 방사에 의한 섬유의 직경은 용액의 농도, 인가전압, 유속량 그리고 Tip to collector distance(TCD)등의 요인에 의해 영향을 받는다. 나노 사이즈로 직경이 작아지게 되면 구조적인 결함이 감소되어 물성이 개선되는 경향이 있다. 위의 실험장치를 이용하여 전기 방사에 용이한 고분자인 Polyacrylonitrile (PAN)를 이용하여 실험을 진행하였고, PAN 고분자로 만들어진 탄소 나노 섬유는 탄소 나노 튜브를 위한 기관으로 사용되었다. 탄소 나노 튜브는 탄소 나노 섬유에서 열 화학 기상 증착법 (Thermal Chemical Vapor Deposition(CVD))을 통하여 철 - 촉매 성장 메커니즘에 의해 형성되었다²⁶. 그것은 탄소 나노 섬유 표면에서 CNT의 성장이 새로운 표면을 가지는 탄소 나노 섬유로 보완 수정 할 것이라고 기대한다. 더욱이 이러한 탄소

복합 재료는 표면 면적 대 부피 비율과 거칠기로 인해 연꽃 잎 효과와 같은 소수성의 특성을 보일 것으로 예상된다. 본 연구에서 우리는 초소수성을 위한 다공성 및 계층 나노 섬유 구조의 새로운 조건을 제시할 것이다.

탄소 나노 섬유와 성장된 탄소 나노 튜브를 관찰하고 평가하기 위하여 SEM과 HR-TEM 그리고 RAMAN spectroscopy를 사용하였고, Fe 촉매입자 형성의 분석을 위하여 XRD를 사용하였다. 또, 접촉각과 기름 흡수용량 측정은 자체 제작 장비로 실험을 실행하고 분석하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 사용된 탄소 나노 섬유 전구체는 현재 널리 사용되고 있는 PAN (Polyacrylonitrile)을 선택하여 실험을 진행하였다. PAN은 분자량이 200,000 g/mol으로 일본 Misui chemical사의 제품을 사용하였다. CNT 성장에 필요한 촉매제로는 미국 Sigma Aldrich사의 Iron (III) acetylacetonate ($\text{Fe}(\text{Acc})_3$) 분말로서, 수 나노 단위의 입자로 구성되어 있어 용액에서의 분해가 용이한 것을 선택하였다. 위와 같이 선택된 전구체와 촉매입자의 용매로는 대정화학사의 *N, N* - Dimethylformamide (DMF)로 순도 99.5%인 용액을 사용하였다.

2.2 탄소 나노 섬유 제조

2.2.1 용액 제조

20 wt%의 PAN / DMF 용액을 제조하기 위하여, 8 g의 DMF에 2 g PAN을 넣은 후, 90 °C의 교반기 위에서 5시간 이상 stirring 후에 상온에서 서서히 식혔다. 또한, 고분자 용액에 촉매제를 첨가할 때 분산에 유의해야 하기 때문에 DMF에 PAN을 첨가하기 전 Fe 촉매제를 먼저 첨가하여 교반기 위에서 3시간이상 분산시킨 후 고분자 PAN 분말을 첨가하여 다시 9 °C의 교반기 위에서 5시간

이상 stirring하여 완전히 용해 시킨 후 상온에서 식혔다. 그리고 촉매 첨가량에 따른 탄소 나노섬유의 특징을 비교하기 위하여 $\text{Fe}((\text{Acc})_3)$ 의 양을 각각 0 g, 0.05g, 0.1g, 0.3g, 0.5g까지 5가지 용액을 준비하였다.

2.2.2 전기 방사 및 시편 제조

본 연구에 사용된 전기 방사 장치는 Figure 1과 같이 10 - 100kV범위의 전압을 인가할 수 있는 고전압 공급 장치와 일정한 속도로 주사기를 밀어 줄 수 있는 주사기 펌프와 나노섬유를 수집할 수 있는 집속 장치, 그리고 집속 장치와 주사기와의 거리를 조절할 수 있는 장치로 구성되어 있다.

전기 방사 실험을 진행함에 있어 중요한 변수는 용액의 농도, 용액 분출 속도, 인가 전압, 주사기와 집속 장치와의 거리 (Tip to Collector Distance (TCD)) 그리고 주사기 바늘의 직경 등의 조건들이며, 본 연구에 최적화된 조건들은 Table 1에 정리하였다.

전기 방사되어 나온 as-spun상태의 시편들은 열처리 전 평평한 상태의 형태로 제조하기 위하여 열처리 시 시편에 영향을 주지 않은 알루미늄 판을 이용하여 판에 시편을 감아서 튜브 로에 넣어서 실험을 진행하였다.

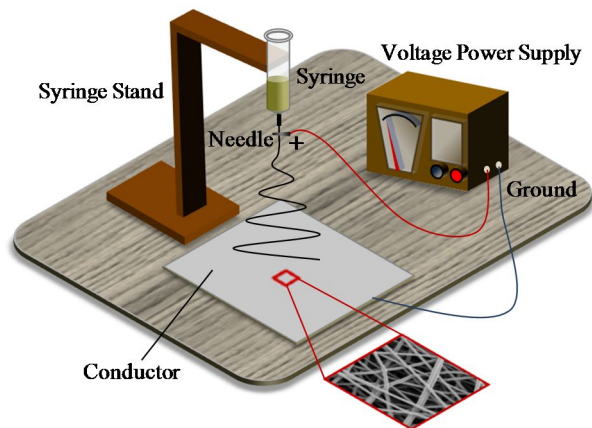


Figure 1. Schematic diagram of electrospinning device

Applied voltage	TCD	Flow rate	Gauge needle
15 kV	10 cm	0.5 ml/h	0.7 mm

Table 1. Condition of electrospinning

2.2.3 안정화와 탄화 과정

상기 전기 방사로 얻은 나노 섬유들을 직경 5 cm, 온도 균일 구역이 10 cm인 튜브 로 (Tube Furnace)에서 안정화와 탄소화 과정을 연속적으로 진행하였다. 이미 많은 논문에서 안정화와 탄소화 과정을 다루고 있어 이를 바탕으로 안정화 온도까지 승온 속도는 10°C/min로 하였고 안정화 온도 지속시간은 1시간으로 정하였다. 안정화 메커니즘은 Figure 2와 같이 180°C~ 300°C 공기 분위기의 온도에서 $C\equiv N$ 결합이 깨지면서 $C=N-C$ 결합이 형성되기 때문에 ring구조를 가진 ladder polymer가 만들어 지고 이를 cyclization이라 한다. 그리고 공기 분위기에서 공정이 진행되기 때문에 고분자의 $C-H$ 결합에서 수소를 빼앗아감으로 인해 C전자는 $C\equiv C$ 결합이 되는데 이를 dehydrogenation이라 한다²⁷. 그 후 탄화 공정의 온도 범위와 승온 속도, 온도 유지시간들을 논문들을 통하여 본 실험에 최적화된 공정 Figure 4을 설계하였고, 설계된 공정에 따라 본 연구에 사용되는 시편들을 제조하였다.

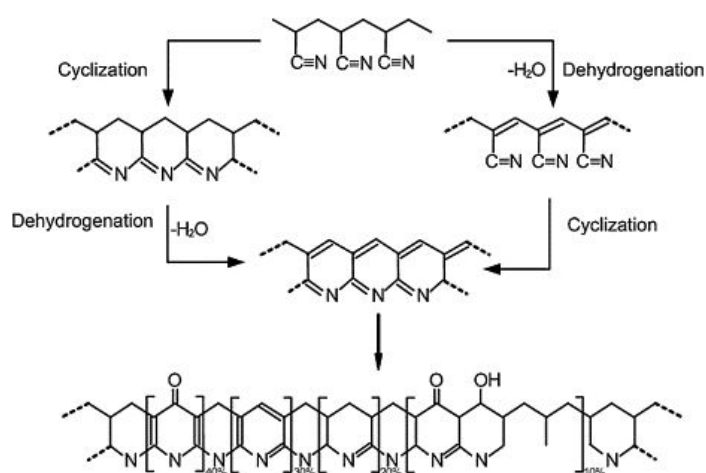


Figure 2. Schematic structure of PAN stabilization process

2.3 탄소 나노 섬유 위 탄소 나노 튜브의 성장

탄소 나노 섬유 표면에서 탄소 나노 튜브를 성장시키기 위하여 앞서 진행한 안정화/탄화 공정을 마친 시편들을 활용하여 실험을 진행하였다. 위에서 만들어진 시편들을 직경 7cm, 온도 균일 구역이 20cm인 열 화학 기상 증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition (CVD))을 사용하여 탄소 나노 튜브를 성장시켰다. 이 공정 또한 탄소 나노 튜브를 성장시키는 논문 연구들을 통해 최적화된 공정을 설계하여 본 실험에서 설계한 공정은 압력이 0.01 kpa이며, 가스 유입량은 $\text{Ar} : \text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_2 = 500 : 50 : 50$ (sccm)으로 설정하였고, 온도 범위, 승온 속도는 다음 Figure 5과 같이 설계하여 실험을 진행하였다.

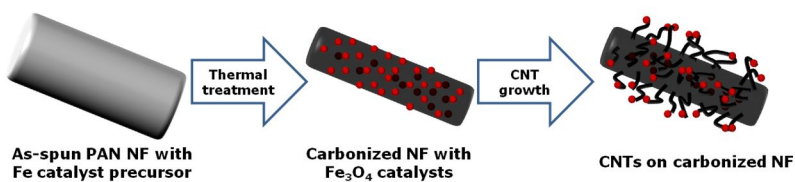


Figure 3. Schematic of CNTs growth during CVD process

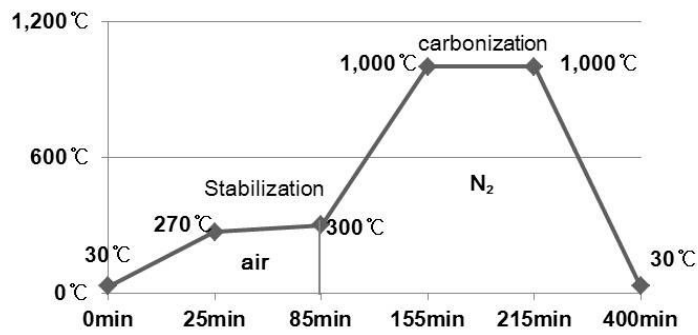


Figure 4. Schematic diagram of thermal treatment

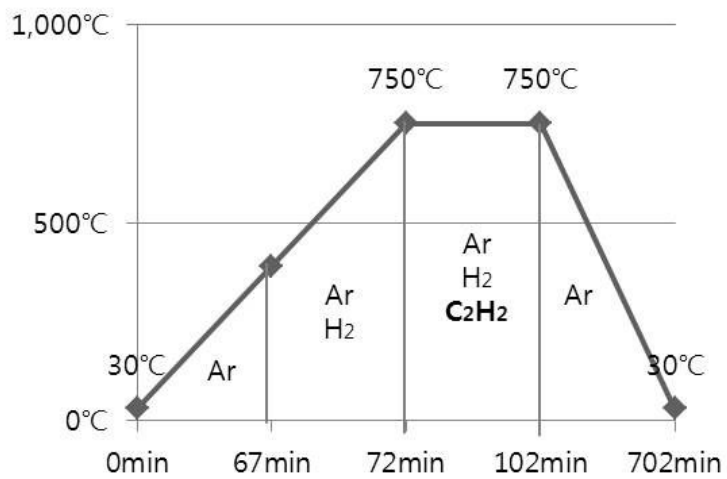


Figure 5. Schematic CVD processing diagram

2.4 특성 평가

2.4.1 전자 현미경 분석 (SEM, TEM)

제조된 탄소 나노 섬유(Morphology) 및 직경, 탄소 나노 튜브의 직경과 길이조사를 위하여 Carl Zeiss사의 SUPRA 55VP모델인 Field Emission Scanning Microscope (FE-SEM)을 사용하였다.

탄소 나노 섬유와 탄소 나노 튜브의 미세구조를 관찰하기 위해서 High Resolution Transmission Electron Microscope (HR-TEM)을 Jeol사의 JEM-3000F모델을 이용하여 관찰하였다. 시편 준비는 안정화와 탄화 공정까지 한 것과 CVD공정까지 한 두 가지 시편을 준비하였고, 이는 증류수에서 시편을 잘게 부순 후 Cu grid 위에 올려 10분 이상 건조하여 관찰하기 용이하게 만들어 관찰하였다.

2.4.2 XRD와 RAMAN 분석

탄화 공정의 수행 여부와 촉매 입자의 형성이 성공적으로 수행되었는지를 평가하기 위하여 안정화, 탄화, CVD 공정 별로 XRD (X-Ray Diffraction)를 Bruker사의 모델명 New D8 Advance를 사용하여 분석하였고, 탄소 결정구조에 대한 분석을 수행하기 위하여 Jasco사의 NSC-3100모델인 RAMAN 스펙트럼 분석기를 이용하였다.

2.4.3 접촉각(Contact Angle, CA) 측정

촉매량 변화에 따른 탄소 나노 섬유에 성장된 탄소 나노 튜브의 변화로 소수성의 발현을 알아보고 그 정도를 측정하기 위하여 접촉각 측정기를 자체 제작하여 액체와 시편이 만나는 부분의 각도를 측정하였다.

또한, 접촉각에 대한 Cassie이론을 적용하여 거칠기 변화에 따른 접촉각 크기의 변화를 계산하였다. 평평한 Si wafer 위의 액체 방울의 접촉각은 Young' s equation에 의해 다음의 식으로 표현된다.

$$\cos \theta_e = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}}$$

여기서 γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 는 각각 고체-기체, 고체-액체, 액체-기체 경계면에서의 액체단위 면적당 경계면 자유 에너지이다. 그리고 고체-액체간의 경계면의 거칠기를 고려했을 때의 접촉각을 예측하는 모델로 주로 Cassie 모델을 사용한다. Cassie의 이론은 Figure 6-(a)와 같이 액체 방울이 시편 사이에 전혀 스며들지 않고 접촉면 위로 들려있다고 가정한다. 이 때 Cassie 모델의 접촉각은 θ_r^C 이고 다음 식으로 예측할 수 있다.

$$\cos \theta_r^C = f(1 + \cos \theta_e) - 1$$

f는 방울과 경계면 사이의 접촉하는 면적과 전사된 면적의 비를 의미한다.

Figure 6-(b)에서의 빨간 네모와 같이 A와 B에 대한 단위 셀을 생각했을 때 셀의 전체 면적, 즉 전사된 면적은 $(A + B)^2$ 이 된다.

그리고 우선 Cassie 모델의 f 를 구하면 전체 면적 중 물방울과 닿지 않는 면적이 A^2 이므로 전체 면적에 대한 섬유와 접촉하는 면적의 비인

$$f = 1 - \frac{A^2}{(A+B)^2}$$

로 계산할 수 있다.

이미지 프로세싱 도구로 Image J를 사용하였으며, Image J를 사용하기에 앞서 이미지를 단순화 시키는 과정을 진행하였다. Mat의 경우 기하학적 구조로 복잡하여 접촉각에 직접적으로 영향을 미치는 섬유는 가장 표면에 위치한 것뿐이기 때문에, 이미지의 단순화는 필수적이다. 이미지의 단순화 과정은 아래 Figure 6-(c)에 제시하였다.

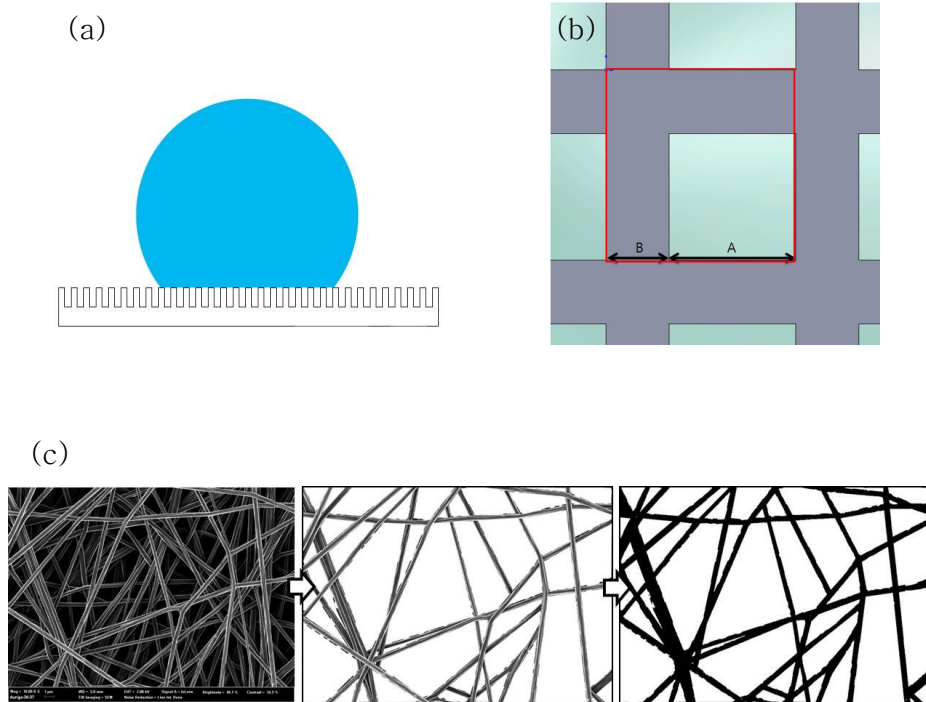


Figure 6. (a) Cassie's model, (b) unit cell and (c) image processing of CNF.

2.4.4 유기용매의 흡수용량 평가

본 연구에서 제조된 시편의 특징 중의 하나인 친유성의 특성을 살려 유기용매와 기름의 흡수용량을 측정하기 위하여 Fe 촉매량이 다른 시편을 각각 5개씩 제작하고 5분간 유기용매와 기름에 침지시켜 충분히 흡수되도록 한 후, 상온에서 3분 동안 시편 곁에 있는 흡수되지 않은 용매들을 제거하여 침지 전·후의 무게를 측정하여 시편이 가지는 액체흡수용량을 측정하였다. 여기서 시편을 침지시킨 후 곁에 있는 용매를 제거하는 방법으로 건조시키는 방법²⁸⁻³⁰, 종이에 가볍게 두들겨 제거하는 방법³¹과 용매가 흘러내려갈 수 있게 배수(Drain)하는 방법³²⁻³⁵ 등 여러 가지 방법이 있는데 그 중 논문에 가장 많이 언급된 방법을 사용하였다. 흡수용량은 다음과 같은 식을 이용하여 나타내었다.

$$W(g/g) = \frac{(g_2 - g_1)}{g_1}$$

$W(g/g)$ 는 흡수용량을 나타내며 g_1 는 용매 흡수 전 시편의 무게, 그리고 g_2 는 5분동안 용매를 흡수 후 3분동안 흡수되지 않은 용매를 제거한 시편의 무게를 나타내었다. 사용된 유기용매로는 Sigma aldrich에서 구매한, 상온에서 밀도가 0.862 g/ml인 Mineral oil을 사용하였다. 유기 용매의 종류는 여러 가지로 다양하지만 한가지의 용매를 사용한 이유는 mineral oil은 석유를 기반으로 제조된 기름이며, 구하기 쉽고 가격은 저렴하면서 점도도가 높아 흡수 용량을 측정하는데 용이하기 때문에 한가지의 용매로 실험을 진행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 탄소 나노 섬유의 관찰

3.1.1 탄소화된 섬유의 morphology 관찰

나노 단위의 PAN 전구체 섬유에 Fe 촉매 입자가 포함된 섬유를 제조하기 위하여 전기방사를 실시한 후 안정화/탄화 열처리 공정을 진행하였다. 이미 PAN 전구체 섬유에 관한 연구는 많이 진행되어 있어 연구에 의하면 용액의 농도가 낮아짐에 따라 섬유 직경은 작아지지만 bead가 생기게 된다는 것이다. 하지만 일정한 농도의 PAN 용액에 Fe 촉매 입자를 첨가하여 전기 방사 후 열처리를 진행하면 단일 PAN 탄소 나노 섬유보다 직경이 더 작은 탄소 나노 섬유들이 제조 된다. 직경 변화에 대한 정리는 다음 Figure 7에 정리하였다.

또한, 촉매입자가 들어가는 용액을 제조하는 방법에 따라 아래 Table 2과 같이 섬유의 직경 촉매입자의 분포도, 밀도 등에서 차이가 나는데 실험적으로 고분자를 용매에 넣기 전에 촉매입자를 충분히 분산 시킨 후 고분자를 첨가하는 방법이 탄소 나노 섬유와 탄소 나노 튜브가 잘 성장할 수 있다는 것을 발견하였다.

탄소 섬유의 결정은 일반적으로 열처리 (1000~1500℃)를 진행하면 불규칙적으로 배열되어 있다. 하지만 이를 고온 (2000~3000℃)에서 열처리를 진행하면 결정이 성장하여 질서 있게 배열이 된다^{36, 37}.

Fe 1wt%	Dispersion	Particle density in CNF	Diameter (nm)	Particle size (nm)
DMF+Fe+PAN	Bad	Low	472.77 (± 120.31)	26.31 (± 7.95)
[DMF+PAN] +Fe	Mid	Mid	479.29 (± 66.13)	31.13 (± 9.65)
[DMF+Fe] +PAN	Good	High	340.83 (± 75.96)	22.32 (± 6.84)

Table 2. Solution manufacturing effect of Fe–CNF

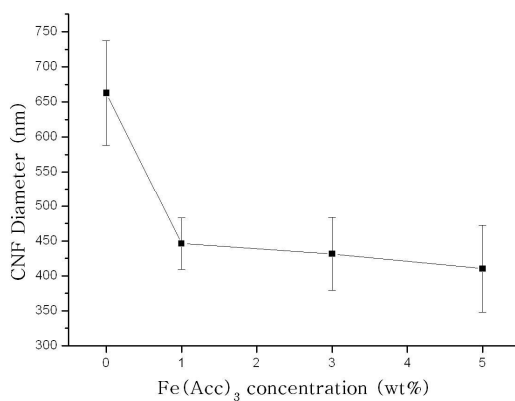


Figure 7. Diagram of CNF and Fe–CNF diameter change due to Fe(Acc)₃ concentration

온도를 올려 결정성을 향상시키는 방법이 있지만, 촉매가 matrix 전체에 균일하게 분포되어 그 matrix에 대한 탄소화를 통해서도 결정성을 향상시킬 수 있는 연구가 많이 발표되어 왔다³⁸⁻⁴⁰. 이는 잘 배열되지 않은 탄소와 금속 등의 화학적 반응에 의한 흑연화 재료의 생성으로 인해 탄소의 결정성이 증가하는 것이라고 생각된다. 본 연구에서 진행한 실험에서 열처리 과정 중에 탄소의 결정구조는 Fe입자에 의한 Catalytic graphitization이 일어나 탄소 섬유의 직경에 영향을 미쳤으며 다음 Figure 8에서 보는 것과 같이 Fe 촉매를 첨가하지 않은 CNF와 Fe를 첨가한 CNF의 결정구조를 관찰한 결과, Figure 8-(a)에서는 결정이 불규칙하며 배열도 많이 되어 있지 않지만, Figure 8-(b)와 같이 Fe입자 주위의 결정의 결정성을 PAN solid-CNF보다 향상시킨 것을 관찰할 수 있다. 또한 Fe입자가 주위에 없는 부분도 상대적으로 PAN-solid-CNF보다 향상이 되었다. 그 이유는 전체적으로 Fe입자들이 분포가 되어 있어 주변 탄소 결정 구조 형성에 도움을 준다. 결정구조는 결정자의 크기와 두께에 집중하여 정량적인 방법으로 측정하였다(Table 3).

	d(002) (nm)	Crystallite size (nm)
PAN-solid CNF	0.346	2.41(±2.143)
Non-particle part	0.372	5.983 (±2.548)
Fe-particle part	0.361	7.426 (±3.164)
Carbon nanotube	0.345	5.797 (±1.883)

Table 3. The microstructure of PAN-CNF and PAN/Fe-CNF according to different part

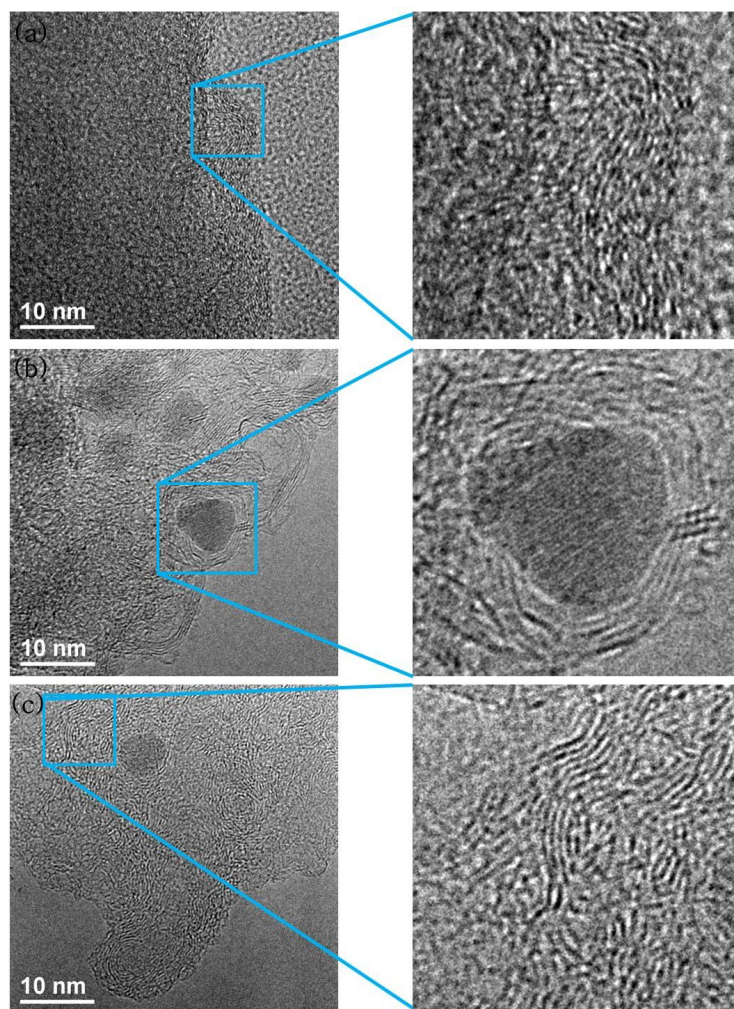


Figure 8. TEM image of catalytic graphitization (a) PAN-CAF, (b) Fe particle part, (c) non particle part

3.1.2 탄소화된 섬유 표면의 Fe 입자 평가

열처리를 진행한 시편을 관찰하면 그림 Figure 9-(b)와 같이 표면에 나노 크기의 입자들이 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 처음 용액을 제조할 때 $\text{Fe}(\text{Acc})_3$ 분말을 녹여 사용하였는데, 이 Fe 나노 분말 입자는 열처리를 통하여 Fe 1wt%첨가되면 직경이 약 10~25nm정도 크기의 입자가 형성되는 것을 관찰할 수 있다. Fe입자 형성과 Fe입자가 포함되지 않은 CNF와 CVD공정 이후 Fe입자의 변화를 알아보기 위하여 XRD장비로 분석을 진행하였다. 아래 Figure 10-(a)를 보면 Fe입자가 첨가되지 않은 PAN solid-CNF에서는 (0 0 2)와 (1 0 *l*) peak을 관찰 할 수 있다. 이는 탄소화 과정이 잘 진행되었다는 것을 알 수 있다. 그리고 Figure 10-(b)의 그래프를 보면 여섯 개의 큰 peak을 관찰 할 수 있는데 이는 18.2° , 30.1° , 35.4° , 43.1° , 57° 그리고 62.6° 로 관찰되었으며, 이는 magnetite 성질을 띄는 Fe_3O_4 가 가지는 (1 1 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 0 8), (5 1 1) 그리고 (4 4 0)에서 peak이 형성되었다(JCPDS 85-1435)⁴¹.

또한 Fe촉매의 첨가량이 증가함에 따라 Fe입자가 크게 형성이 되는데, 그 이유는 Fe 입자끼리 뭉치려는 경향이 있기 때문이다⁴².

⁴³.

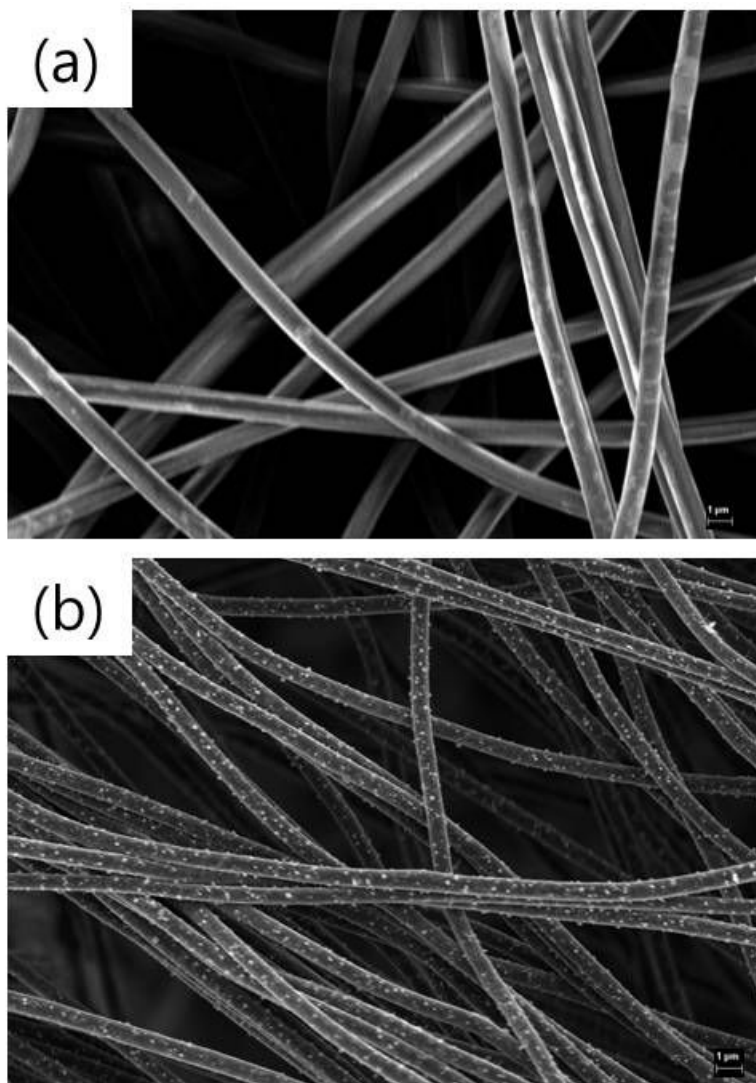


Figure 9. SEM image of (a) as-electrospun Fe 1wt%-PAN, (b) heat treatment Fe-CNF 1wt%

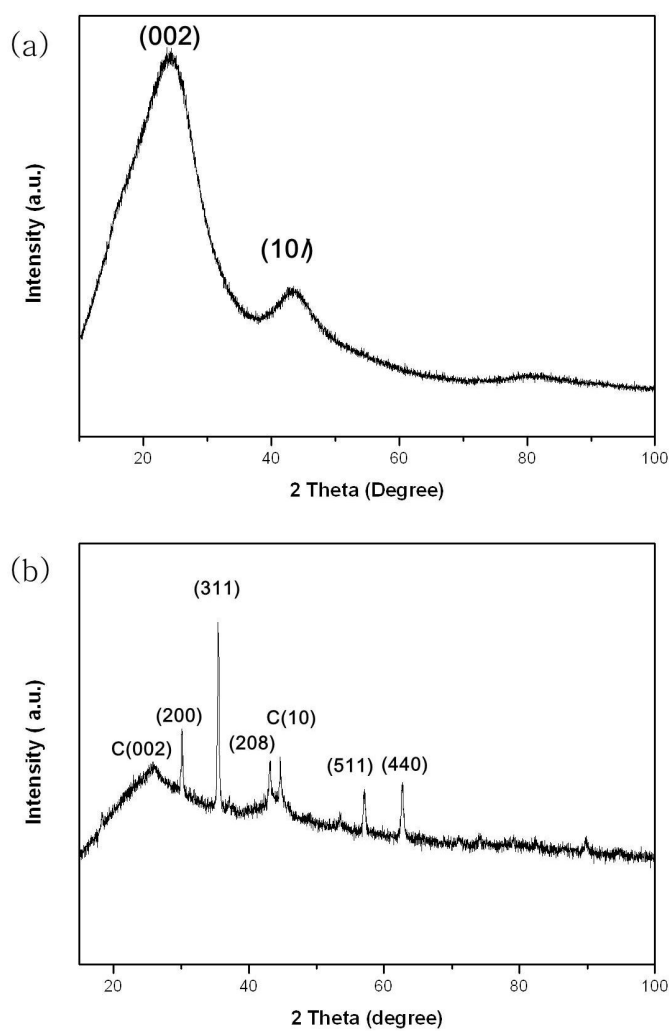


Figure 10. XRD patterns of PAN / Fe-CNF : (a) PAN solid-CNF (Fe 0wt%), (b) heat treatment Fe-CNF (Fe 1wt%)

3.1.3 CVD 공정 후 탄소 섬유의 morphology 관찰

열처리를 통하여 제조된 Fe-CNF시편을 상온까지 온도를 낮춘 후 Thermal CVD 공정을 통하여 CNF 표면에 자리잡은 Fe_3O_4 입자들이 다음의 Figure 11와 같이 탄소 나노 튜브로 성장을 하였다. Image J 프로세싱 도구로 CVD 공정을 마친 탄소 나노섬유의 직경과 성장한 탄소 나노튜브의 길이와 직경을 정량적으로 측정하였다.

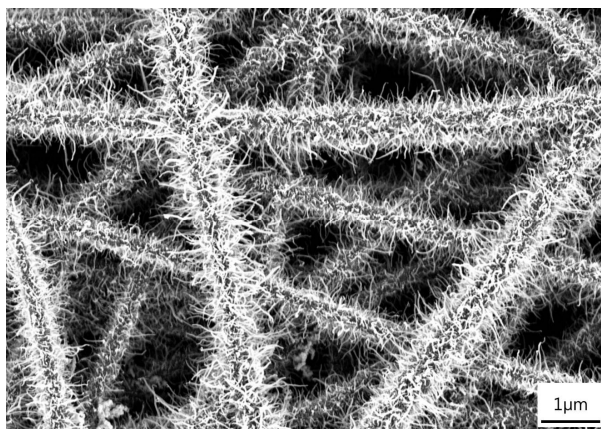


Figure 11. SEM image of CNF growth on CNF (Fe 1wt%)

3.1.4 촉매 첨가량에 따른 morphology 변화 관찰

Fe 촉매의 양을 0wt% (PAN solid-CNF), 0.5wt%, 1wt%, 3wt%, 5wt%로 변화시키면서 촉매량에 따른 CNF위에 성장한 CNT의 직경과 길이의 변화를 관찰하였다. Figure 12에서 보는 것

과 같이 Fe의 첨가량이 증가함에 따라 CNF 면적당 CNT의 밀도는 점점 증가를 하며, CNT의 길이도 길어지는 것을 확인 할 수 있다. 또한, Fe 첨가량이 증가하면 Fe입자가 서로 뭉치려는 경향이 강해지기 때문에 탄화 후 입자의 크기는 점점 증가하는 것으로 관찰되었다. 그렇기 때문에 CNT성장을 진행하면 Fe입자 크기에 따라 Figure 12-(d)와 같이 CNT의 길이도 증가를 하며, CNT의 굵기도 증가를 하는 것을 관찰 할 수 있다²⁶. 또한 CVD 공정 시 곧은 CNT로 성장하기 위해서는 입자가 일정한 크기($< 20\text{nm}$)로 형성이 되어야 하지만, 이보다 더 큰 입자가 형성 시 CNT는 수직으로 성장하지 못하게 되며 구조도 CNT보다는 CNF에 가까운 구조로 성장하게 된다. CNF위에 성장한 CNT의 직경과 길이는 다음 Figure 13에 비교하여 나타내었다.

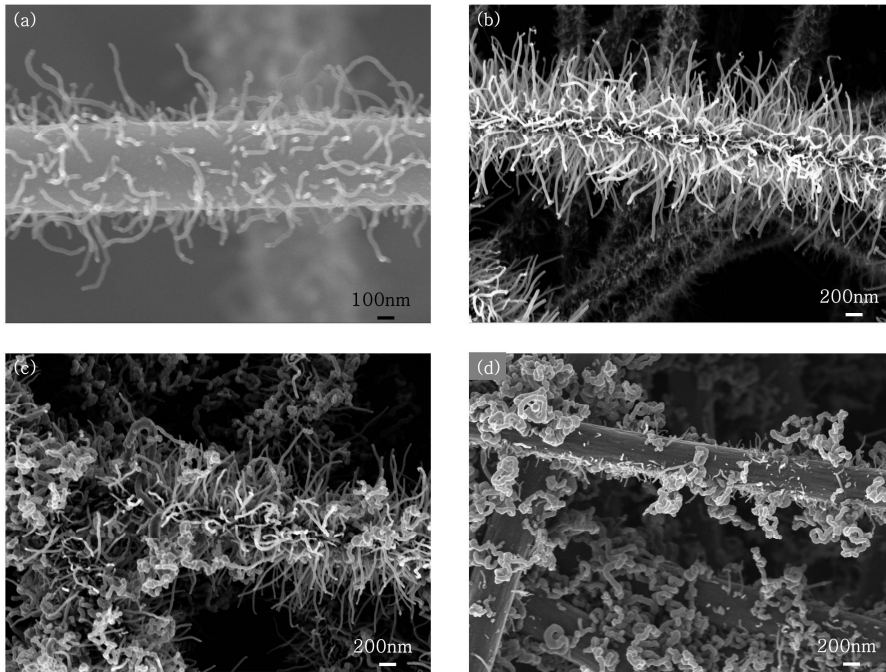


Figure 12. SEM image of CNT growth on CNF : (a) Fe 0.5wt%, (b) Fe 1wt%, (c) Fe 3wt%, (d) Fe 5wt%

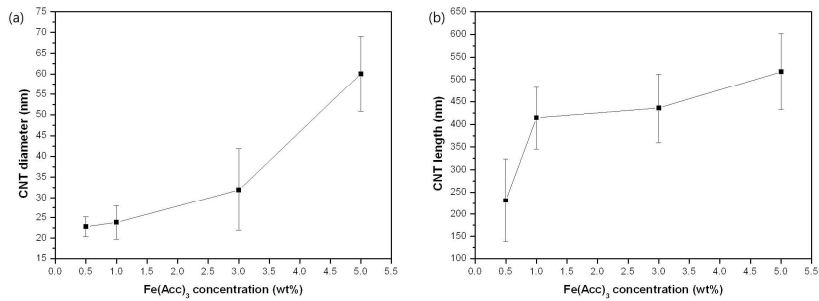


Figure 13. Comparison of CNT (a) diameter and (b) length

3.1.5 성장된 CNT의 TEM 관찰

Thermal CVD 공정 후 TEM으로 성장된 CNT를 관찰한 결과, 여러 논문에서 연구한 것과 마찬가지로 CNT는 CNF 표면에서 tip growth로 대부분 성장한다. 그리고 일반적인 CNT와 다르게 PAN 기반의 나노 섬유에서 성장한 CNT는 대부분 wall이 곧은 것이 아닌 Bamboo 형태로 성장이 되었다. 다른 연구에서도 bamboo 형태⁴⁴나 cup-stacked형태⁴⁵의 논문도 보고된 바가 있기에 본 실험에서 성장한 것도 CNT라고 생각되며, 위의 Table 3에서 보는 것과 같이 CNF의 결정층이 잘 발달되어 있기 때문에 CNT로 볼 수 있다. 다음 피겨는 CNT의 결정 구조를 HR-TEM으로 관찰한 것이다. Fe 촉매량이 증가하면 앞에서 언급했던 것과 같이 입자의 크기가 증가하여 CVD공정을 진행하면 CNT가 아닌 wall 속이 비어 있지 않고 결정구조 역시 CNF와 비슷한 성향을 지니게 된다. 이는 CNT를 성장시키는 주요 기체인 아세틸렌 (C_2H_2)과의 반응이 Fe입자가 비활성화 될 때까지 반응하여 CNF가 형성되는 것으로 생각된다.

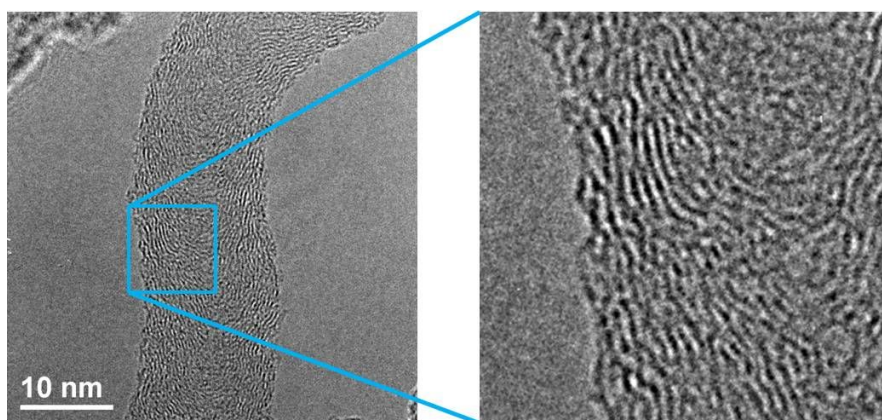


Figure 14. TEM image of carbon nanotube

3.1.6 RAMAN 분석

Figure 15는 앞서 열처리를 통해 제조한 Fe-CNF (1wt%)와 열처리 후 Thermal CVD 공정까지 마친 CNT가 성장한 CNF에 대하여 Raman 분광도를 나타낸 것이다. 주요 값이 D peak과 G peak의 위치와 강도비 ($R = I_D / I_G$)를 구한 결정립의 크기를 Table 4에 나타내었다. CVD 전후와 관계 없이 탄화가 진행되었다고 볼 수 있으며, CVD공정 전의 R값은 1.054이며 CVD 공정 후 R값은 0.949이며 G peak이 CVD 후에 sharp하게 나온 것으로 볼 때, R값이 낮을수록 탄소의 흑연화가 발달되었다는 것을 알 수 있으며 그 이유는 CNT의 성장으로 인해 결정 구조가 더 발달되었다는 것을 알 수 있다. 이 Raman 분광도는 전체적인 탄소의 결정을 보여주고 있기 때문에 Figure 15-(b)는 Fe 입자들이 CNT를 형성하여 앞서 언급했던 것과 같이 catalytic graphitization과 CNT의 결정구조로 인해 CVD 전보다 좋은 결정을 형성하고 있다고 생각된다.

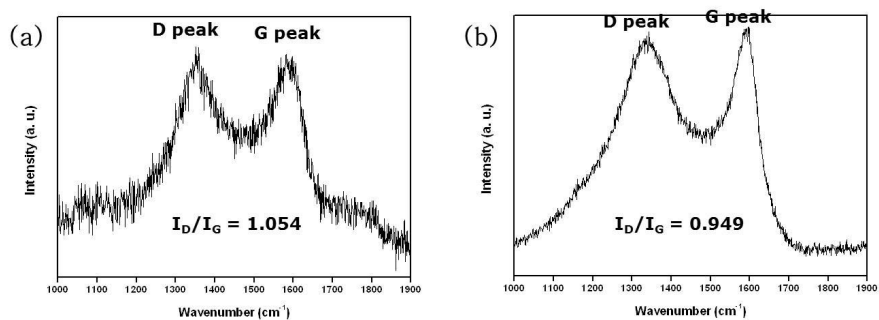


Figure 15. Raman spectrum of Fe–CNF : (a) Before CVD process, (b) after CVD process

Fe 1wt%	D peak	G peak	I_D/I_G (R)
Before CVD	1357 cm^{-1}	1589 cm^{-1}	1.054
After CVD	1338 cm^{-1}	1594 cm^{-1}	0.949

Table 4.Characteristics values from Raman spectroscopy

3.2 시편의 접촉각 측정

3.2.1 촉매 첨가량에 따른 접촉각 변화

촉매 첨가량에 따른 Fe-CNF의 소수성에 대해 알아보기 위하여 접촉각(Contact angle) 측정을 실시하였다.

피겨에 보는 것과 같이 Fe를 첨가하지 않은 PAN solid-CNF는 물과의 접촉각이 50℃가 넘지 않기 때문에 친수성을 가지고 있다. 하지만 Fe를 첨가하여 CNT를 성장시키면 물리적으로 표면의 거칠기가 커지고 그로 인해 표면 장력이 커지므로 물과 Fe-CNF 매트간의 관계는 소수성이 된다.

Fe촉매를 증가시키면 앞서 언급했듯이, CNT의 밀도가 높아지고 길이가 길어지기 때문에 종횡비(Aspect ratio)가 Fe촉매 증가에 따라 커지는 것을 알 수 있다. 하지만 Fe 촉매의 함량이 증가함에 따라 소수성의 발현이 무조건 되는 것이 아니라 어느 적정선의 한계가 있다고 생각된다. 그 이유는 Figure 12-(d)와 같이 CNT로 성장이 되는 것이 아니라 또다른 형태의 CNF가 형성이 되는 것이라고 생각된다.

위에서 언급한 Cassie 모델을 실험한 접촉각에 적용하여 실험값에서 측정된 값들로부터 f 값(물방울과 경계면 사이에 접촉하는 면적과 전사된 면적의 비)의 변화를 알아보고 표면 거칠기와의 관계를 알아보았다. Figure 6-(c)에서 이미지 프로세싱으로 물방울이 접촉하는 면적은 전체 면적의 27%가 된다. 그리고 Si wafer의 접촉각을 $\cos \theta_e$ 로 기준을 정하여 접촉각을 측정하면 34°의 각이 나오며 이를 앞에서 설명한 식에 대입하고, CNT를 성장시킨 시편

들의 실험값을 $\cos \theta_r^C$ 에 대입하여 f 를 구하면 Table 5과 같은 f 값이 나온다. Fe 촉매량이 증가하면 측정된 접촉각이 증가하는 것으로 보아 f 값이 0으로 수렴할수록 표면 거칠기는 증가하여 초소수성의 성질을 나타내는 것이라고 생각된다.

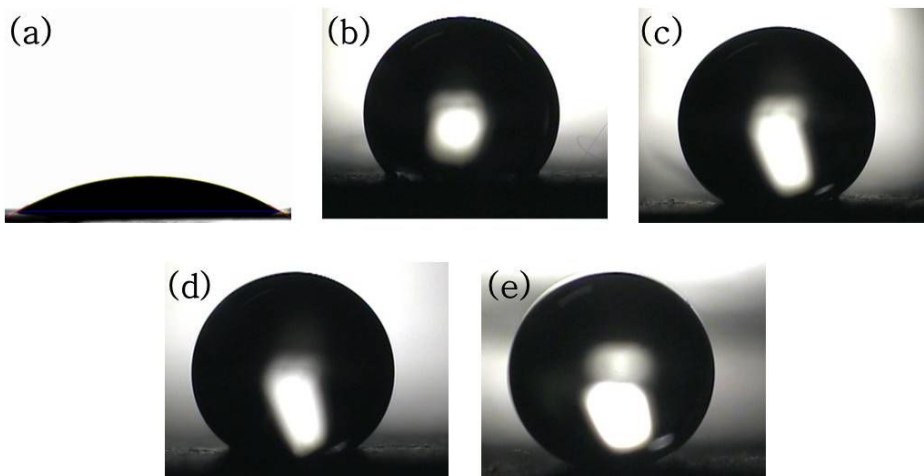


Figure 16. Image of Contact angle : (a) PAN solid-CNF, (b) Fe 0.5wt%-CNF, (c) Fe 1wt%-CNF, (d) Fe 3wt%-CNF, (e) Fe 5wt%-CNF

	Si wafer (34°)	Fe 0.5wt% (127.2328°)	Fe 1wt% (139.1662°)	Fe 3wt% (141.7238°)	Fe 5wt% (154.393°)
f (Cassie)	0.9221	0.2159	0.133	0.1175	0.0537

Table 5. Cassie value(f) deviations due to Fe concentration

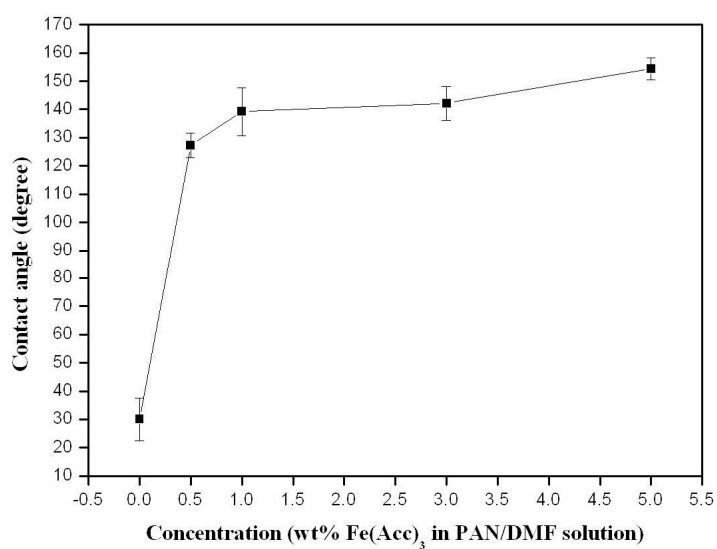


Figure 17. Relationship between the Fe(Acc)₃ concentration and Water contact angle of CNF mat

3.3 Fe-CNF 매트 of 흡수 용량 평가

본 실험은 CNT가 성장한 Fe-CNF의 흡수용량을 알아보기 위한 실험으로, 다음 Figure 18에서 보는 것과 같이 섬유와 섬유 사이로 용매들이 흘러 들어가 빈 공간에 저장되는 형태로 흡수용량이 결정되는 것으로 생각된다. 그리고 위에서 설명한 것과 같이 Fe축매의 함량이 증가할 수록 거칠기가 증가하기 때문에 매트 of 기공들도 축매양의 증가에 따라 같이 증가할 것으로 예상된다. 이에 대한 것으로 다음 Figure 19에서 보는 것과 같이 Fe 함량이 증가함에 따라 흡수용량도 증가하는 것을 볼 수 있다. Fe-CNF는 소수성을 띄기 때문에 증류수 (D.I water)에 대해서는 흡수능력이 전혀 없고, 증류수보다 표면장력이 낮은 mineral oil에 대해서는 최소 10배에서 최대 20배까지의 무게를 흡수할 수 있는 용량을 가졌다. 이는 축매의 함량과 매트 of 두께조절로 매트 of 기공을 자유자재로 조절함으로써 다양한 용매들에 대한 흡수용량을 조절할 수 있다는 것을 실험적으로 설명할 수 있다.

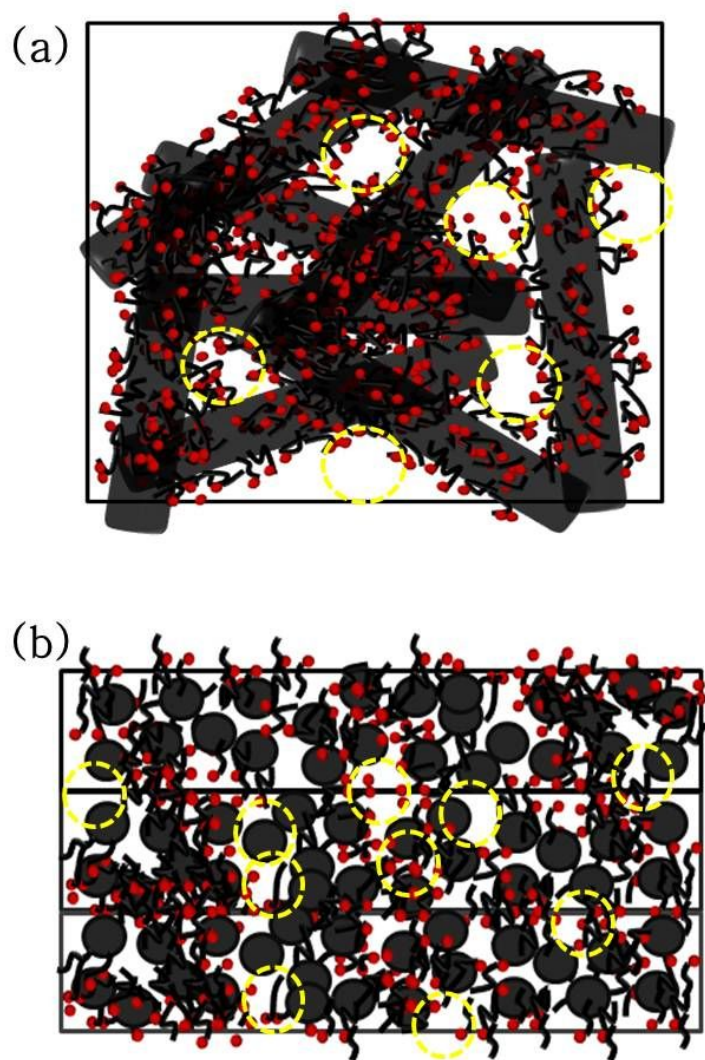


Figure 18. Schematic diagram of CNT growth on CNF : (a) surface area of Fe-CNF, (b) cross section of Fe CNF

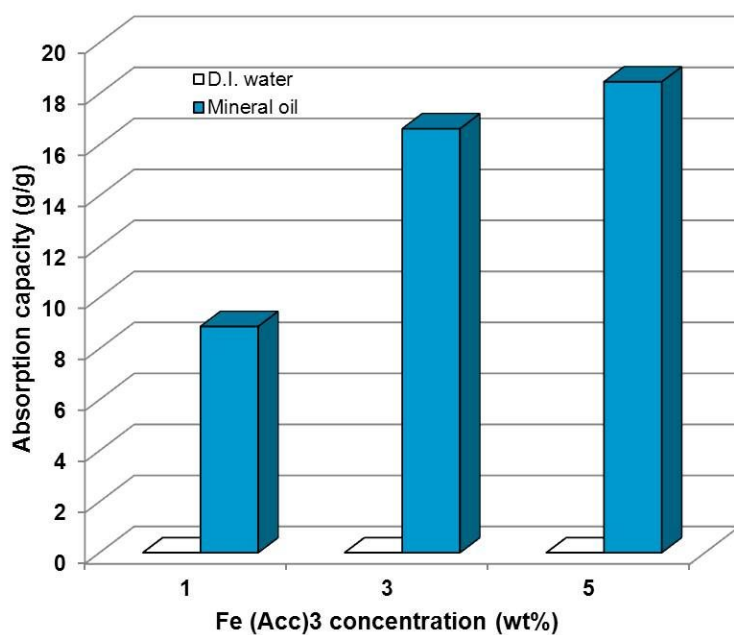


Figure 19. Maximum oil absorption capacities of CNT growth on CNF with different Fe(Acc)3 concentration for D.I water and mineral oil

4. 결론

본 연구에서는 PAN계 탄소 나노 섬유를 기본으로 하여 촉매도입으로 그 위에 탄소 나노 튜브를 성장시키는 것에 대한 연구와 계층적으로 제조된 매트에 대한 표면 관찰 및 구조 분석, 소수성과 친유성에 대한 연구, 그리고 전지적 특성에 대한 연구를 수행하였다.

용액을 제조하는 과정에서 촉매제와 고분자를 용매에 첨가하는 방법을 3가지로 정하여 그 결과를 확인한 결과, 용매에 촉매제를 충분히 분산을 시킨 후 고분자를 첨가하는 방법이 촉매의 분산과 열처리 후 촉매 입자간의 뭉침 현상을 최소화 할 수 있는 최선의 방법으로 나타났다. 그 후, 전기 방사를 활용하여 제조한 PAN solid-CNF와 양이 각각 다른 Fe촉매가 도입된 PAN/Fe-CNF들을 열처리를 통하여 안정화와 탄화를 시켰고, SEM, TEM과 XRD를 통하여 구조를 분석한 결과, 촉매가 첨가된 CNF가 catalytic graphitization으로 결정구조가 PAN solid-CNF보다 발달이 되어 있어 직경의 크기가 더 작아졌다. 그리고 촉매 입자는 안정화 때는 생성되지 않으며, 탄화과정에서 형성이 되며, 크기는 약 20nm정도로 형성이 된다. XRD를 통하여 구조를 확인한 결과 Fe_3O_4 로 확인되었다.

열 화학 기상증착법(Thermal CVD)을 사용하여 탄소 나노 섬유 위에 탄소 나노 튜브를 성장시켜 새로운 형태의 구조를 만들었다. 촉매량에 따라 탄소 나노 튜브의 길이와 직경의 변화를 SEM으로 관찰하였고, 정량적인 방법으로 비교를 하였다. 또, RAMAN을 통하여 Thermal CVD 전 후의 carbon 결정의 향상을 확인하였다.

그리고 만들어진 새로운 형태의 CNF가 가지는 소수성에 대하여 알아보기 위해 접촉각을 측정하고 현재 쓰이고 있는 모델에 적용하여 거칠기 정도를 계산하여 보았다. 거칠기가 커질수록 물에 대한 반발력이 강해져 초소수성($<150^\circ$)을 띄게 된다.

소수성을 띄는 물질은 반대로 친유성을 지니고 있어 기름에 대한 흡수용량에 대하여 알아보았다. 5가지 유기 용매를 준비하여 같은 크기의 Fe-CNF 매트를 제작하여 용매에 침지하여 매트의 침지 전후의 무게를 측정하였다. 매트가 탄소 나노 섬유와 탄소 나노 튜브로 이루어져 있기 때문에 섬유-섬유, 섬유-튜브, 튜브-튜브 사이에 기공들이 존재하기 때문에 친유성을 가지는 매트는 기공 사이에 용매들을 저장할 수 있는 것을 확인하였다. 또한, 촉매의 함량으로 기공을 조절하여 흡수용량을 조절할 수 있을 것이라고 생각된다.

참고문헌

1. Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, (6348), 56-58.
2. Minus, M.; Kumar, S. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **2005**, 57, (2), 52-58.
3. Zheng, Y.; Cheng, Y.; Wang, Y.; Bao, F.; Zhou, L.; Wei, X.; Zhang, Y.; Zheng, Q. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (7), 3093-3097.
4. Ju, Y. W.; Park, J. H.; Jung, H. R.; Cho, S. J.; Lee, W. J. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **2008**, 147, (1), 7-12.
5. Lamastra, F. R.; Bianco, A.; Meriggi, A.; Montesperelli, G.; Nanni, F.; Gusmano, G. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 145, (1), 169-175.
6. Azad, A. M. *Materials Science and Engineering A* **2006**, 435-436, 468-473.
7. Siddheswaran, R.; Sankar, R.; Babu, M. R.; Rathnakumari, M.; Jayavel, R.; Murugakoothan, P.; Sureshkumar, P. *Crystal Research and Technology* **2006**, 41, (5), 446-449.
8. Sui, X. M.; Shao, C. L.; Liu, Y. C. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, (11).
9. Ji, L.; Medford, A. J.; Zhang, X. *Polymer* **2009**, 50, (2), 605-612.
10. Larsen, G.; Velarde-Ortiz, R.; Minchow, K.; Barrero, A.;

- Loscertales, I. G. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (5), 1154–1155.
11. Prilutsky, S.; Zussman, E.; Cohen, Y. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2010**, 48, (20), 2121–2128.
 12. Pei, M.-D.; Wang, B.; Li, E.; Zhang, X.-h.; Song, X.-m.; Yan, H. *Applied Surface Science* **2010**, 256, (20), 5824–5827.
 13. Liu, K.; Yao, X.; Jiang, L. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, (8), 3240–3255.
 14. Barthlott, W.; Neinhuis, C. *Planta* **1997**, 202, (1), 1–8.
 15. Hsieh, C.-T.; Chen, J.-M.; Kuo, R.-R.; Lin, T.-S.; Wu, C.-F. *Applied Surface Science* **2005**, 240, (1–4), 318–326.
 16. Su, C. *Applied Surface Science* **2010**, 256, (7), 2122–2127.
 17. Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. *Advanced Materials* **2002**, 14, (24), 1857–1860.
 18. Chen, W.; Fadeev, A. Y.; Hsieh, M. C.; Öner, D.; Youngblood, J.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **1999**, 15, (10), 3395–3399.
 19. Sun, T.; Feng, L.; Gao, X.; Jiang, L. *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, (8), 644–652.
 20. Kong, J.; Li, K. *Separation and Purification Technology* **1999**, 16, (1), 83–93.
 21. Chakrabarti, K. *Materials Letters* **2010**, 64, (14), 1607–1610.
 22. Li, D.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2004**, 16, (14), 1151–

1170.

23. Theron, S. A.; Zussman, E.; Yarin, A. L. *Polymer* **2004**, 45, (6), 2017–2030.
24. Sun, Z.; Zussman, E.; Yarin, A. L.; Wendorff, J. H.; Greiner, A. *Advanced Materials* **2003**, 15, (22), 1929–1932.
25. Zeleny, J. *Physical Review* **1917**, 10, (1), 1–6.
26. Hou, H.; Reneker, D. H. *Advanced Materials* **2004**, 16, (1), 69–73.
27. Rahaman, M. S. A.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92, (8), 1421–1432.
28. Tryba, B.; Morawski, A. W.; Kaleńczuk, R. J.; Inagaki, M. *Spill Science & Technology Bulletin* **2003**, 8, (5–6), 569–571.
29. Zhang, Y.; Wei, S.; Liu, F.; Du, Y.; Liu, S.; Ji, Y.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Xiao, F.-S. *Nano Today* **2009**, 4, (2), 135–142.
30. Yuan, J.; Liu, X.; Akbulut, O.; Hu, J.; Suib, S. L.; Kong, J.; Stellacci, F. *Nat Nano* **2008**, 3, (6), 332–336.
31. Zhou, M.-H.; Kim, S.-H.; Park, J.-G.; Ha, C.-S.; Cho, W.-J. *Polymer Bulletin* **2000**, 44, (1), 17–24.
32. Wu, J.; Wang, N.; Wang, L.; Dong, H.; Zhao, Y.; Jiang, L. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, (6), 3207–3212.
33. Choi, H. M. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology* **1996**, 31, (6), 1441–1457.
34. Shan, G.-R.; Xu, P.-Y.; Weng, Z.-X.; Huang, Z.-M. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, (12), 3309–3314.

35. Ji, N.; Chen, H.; Zong, G.; Wang, D. *Polymer International* **2012**, n/a–n/a.
36. Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D.; Dickey, E. C. *Carbon* **2001**, 39, (11), 1681–1687.
37. Kosaka, M.; Ebbesen, T. W.; Hiura, H.; Tanigaki, K. *Chemical Physics Letters* **1995**, 233, (1–2), 47–51.
38. Ōya, A.; Marsh, H. *Journal of Materials Science* **1982**, 17, (2), 309–322.
39. Shinn-Shyong, T. *Carbon* **2006**, 44, (10), 1986–1993.
40. Ko, T.-H.; Liao, Y.-K.; Liu, C.-H. *New Carbon Materials* **2007**, 22, (2), 97–101.
41. Zhang, D.; Karki, A. B.; Rutman, D.; Young, D. P.; Wang, A.; Cocke, D.; Ho, T. H.; Guo, Z. *Polymer* **2009**, 50, (17), 4189–4198.
42. Park, S. H.; Jo, S. M.; Kim, D. Y.; Lee, W. S.; Kim, B. C. *Synthetic Metals* **2005**, 150, (3), 265–270.
43. Du, J.; Zhang, X. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 109, (5), 2935–2941.
44. Lin, C. R.; Su, C. H.; Hung, C. H.; Chang, C. Y.; Stobinski, L. *Diamond and Related Materials* **2005**, 14, (3–7), 794–797.
45. Suzuki, S.; Teshima, K.; Lee, S.; Yubuta, K.; Ishizaki, T.; Shishido, T.; Oishi, S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, 11, (7), 6335–6340.

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have shown superior material properties theoretical as well as empirical studies. In this research, to manufacture superhydrophobic novel carbon/CNT composite, the metal catalyst added carbon matrix had been selected. In addition, carbon matrix was made of polyacrylonitrile (PAN)/Fe (Acc)₃ nanofiber by electrospinning and thermal treatment for stabilization and carbonization, and CNTs were grown by CVD process. CNTs are grown from the catalyst nanoparticles on CNFs. The microstructure of CNFs manufactured here is influenced by both catalyst interactions during the carbonization process of the precursor nanofibers and CNTs grown on CNFs during CVD. These microstructural changes of CNFs and their hydrophobic and hydrophilic properties will be characterized to investigate benefits from the newly developed method for CNT reinforced CNFs. Different CNF and CNT diameter and Fe–CNF mat' s surface morphology play roles in oil absorption capacity. This result showed that oil absorption capacity of

Fe–CNF mat with nano–scale structure for organic solvent were approximate to minimum 1000% to maximum 2000%. It was higher oil absorption capacity without any porous structure.

Keywords: Electrospinning, Hierarchical structure, Catalytic graphitization, Carbon nanofiber, Carbon nanotube, Superhydrophobic, Superoleophilic, Oil absorption capacity

Student Number: 2010–23186